Über die Zersetzung des Ozons in Wasser sowie in Lösungen verdünnter Säuren und Salze

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Wilhelm-Universität
zu Berlin

von

HEINZ PRINZLER
aus Senftenberg N/L.

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Dezember 1939
Tag der Promotion: 10. Juni 1940

N 16

Referenten:
Dozent Dr. E. SCHRÖER
Prof. Dr. M. BODENSTEIN

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

M e i n e n l i e b e n E l t e r n !

Der thermische Ozonzerfall in der Gasphase ist uns gut bekannt; er erfolgt allerdings komplizierter, als man es bei einem so relativ einfachen Molekül erwarten sollte. A. GLISSMANN und H.-J. SCHUMACHER (Z. phys. Ch. B 21 (1933)323) haben ihn endgultig aufgeklärt und zeigen können, daß unabhängig von dem bimolekularen Vorgang

(1) $O_3 + O_3 = 3\, O_2^*$

ein zweiter abläuft:

(2) $O_3 + O_2 = O_2 + O_2 + O$,

der mittels des entstandenen Sauerstoffatoms eine Kette einleitet:

(3) $O_3 + O = 2\, O_2^{**}$

(5) $O_2^{**} + O_3 = O_2 + O_2 + O$

(6) $O_2^{**} + O_3 = O_2 + O_3$

(7) $O_2^{**} + O_2 = O_2 + O_2$

wozu noch eine allgemeine Rückbildungsmöglichkeit des Ozons im Dreierstoß:

(4) $O_2 + O + M = O_3 + M$

hinzuzunehmen ist. - Mit diesem Schema gelang ein sehr befriedigender Anschluß an die in allen Parametern geänderten Versuche. -
Sekundäre Aktivierung durch die in der Gleichung (1) gebildeten, angeregten Sauerstoffmoleküle wird nur bei etwas höheren Ozon- und niedrigen Sauerstoffdrucken und bei höheren Temperaturen ($> 80^\circ C$) bemerkbar, so daß, wenn diese Bedingungen nicht erfüllt sind, an (1) sich keine Kette anschließt.

So gut die Gasreaktion bekannt ist, so wenig ist es der thermische Zerfall in Wasser bezw. in

wässerigen Lösungen. Den älteren Untersuchungen dieser Art haften zumeist experimentelle Unzulänglichkeiten an. So waren beispielsweise die Versuche von W. ROTHMUND und A. BURGSTALLER (Monatsh. 34 (1913) 665) deshalb nicht reproduzierbar, weil, wie die Verfasser später (Monatsh. 38 (1917) 302) selbst erkannten, dem Ozon stets geringe Mengen H_2O_2 beigemengt waren, die im Ozonisator entstanden sein mußten und wodurch der Zerfall des Ozons katalytisch beschleunigt wurde.

Eine neuere und wohl die einzige etwas mehr systematische Arbeit ist die von K. SENNEWALD (Z.phys. Ch. 164 (1933) 305). Danach verläuft die Zersetzung in Pufferlösungen bimolekular in bezug auf das Ozon; in reinem Wasser erfolgt der Konzentrationsabfall etwa linear mit der Zeit. Ein derartiges Verhalten ist sehr unwahrscheinlich, wie auch die Geschwindigkeits-"konstanten" unwahrscheinlich hoch sind. Die Aktivierungsenergie müßte dem Gaszerfall gegenüber sehr erniedrigt sein[1], oder aber der Zerfall müßte über eine ziemlich lange Kette ablaufen. - Es ist jedoch viel wahrscheinlicher, daß auch hier durch Fehler im Experiment das Resultat der Untersuchungen gefälscht wurde. So wäre es z.B. denkbar, daß die zur Bereitung der Pufferlösungen dienenden Salze wenn auch minimale, so doch katalytisch recht wirksame Mengen Staub und Verunreinigungen enthalten haben könnten. Ebenso ist von SENNEWALD, der ja in offenen Gefäßen arbeitete, vermutlich ein zu kleiner Diffusionsverlust in Rechnung gesetzt worden.

Es ist mehrfach angenommen worden, daß beim Zerfall des Ozons in Wasser instabile Zwischenprodukte gebildet werden. So hat J. WEISS (Trans. Faraday Soc. 31 (1935) 668) einen kettenmäßigen Zerfallsmechanis-

---

[1] Da SENNEWALD nur bei 0°C gemessen hat, können direkte Aussagen über die Aktivierungsenergie nicht gemacht werden.

mus mit HO_2- und OH - Radikalen diskutiert; W.C.BRAY (J.Am. Soc. 60 (1938) 82) nimmt bei der Reaktion zwischen H_2O_2 und O_3 in wässeriger Lösung das Auftreten einer Verbindung H_2O_3 oder auch H_2O_5 an. - Andererseits haben GLISSMANN und SCHUMACHER (l.c.S.344) über den Fremdgaseinfluß auf die thermische homogene Gasreaktion berichtet; sie sind in eine nähere Diskussion des Einflusses wegen der vielen Möglichkeiten nicht eingetreten. Es ist aber aus den Versuchen ersichtlich - und aus dem Schema durchaus verständlich - daß es einen fremdgassensibilisierten Ozonzerfall geben muß. Unter diesen Umständen muß die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß der Zerfall in wässeriger Lösung eine unter sehr hohem Druck eines inerten Gases ablaufende Reaktion darstellt. Dieses Problem verdient um so mehr beachtet zu werden, als besonders von der englischen Schule HINSHELWOOD und MOELWYN-HUGHES immer wieder auf gleiche Geschwindigkeiten von in Gas-und Lösungsphase ablaufenden Reaktionen hingewiesen wird. Tatsächlich kann derartige Gleichheit nur in Sonderfällen, keineswegs als die Regel erwartet werden; das Lösungsmittel muß an Aktivierungs-und Desaktivierungsvorgängen lebhaft beteiligt sein.

Da die bisherigen Kenntnisse des Ozonzerfalls in Wasser unsicher und unzureichend sind, wurde zunächst der Zerfall in Wasser über ein größeres Temperatur-und Konzentrationsgebiet untersucht. Hierbei ist zu dem rein experimentellen Vorgehen das Folgende zu sagen:

Der zur Herstellung des Ozons notwendige Sauerstoff wurde elektrolytisch in drei Elektrolyseuren E_{1-3} der üblichen Bauart erzeugt; die Betriebsspannnung betrug 10 V bei einer Stromstärke von etwa 5 Amp.

Der Sauerstoff wurde zunächst in einem 5 l fassenden Gasometer G_1 bei Hahnstellung I aufgefangen.

Um die Diffusion von Luft durch das Sperrwasser des Gasometers und eine damit verbundene Verunreinigung des Sauerstoffs durch Stickstoff zu verhindern, wurde im Niveaugefäß G_2 das Wasser mit einer Schicht Paraffinöl bedeckt.

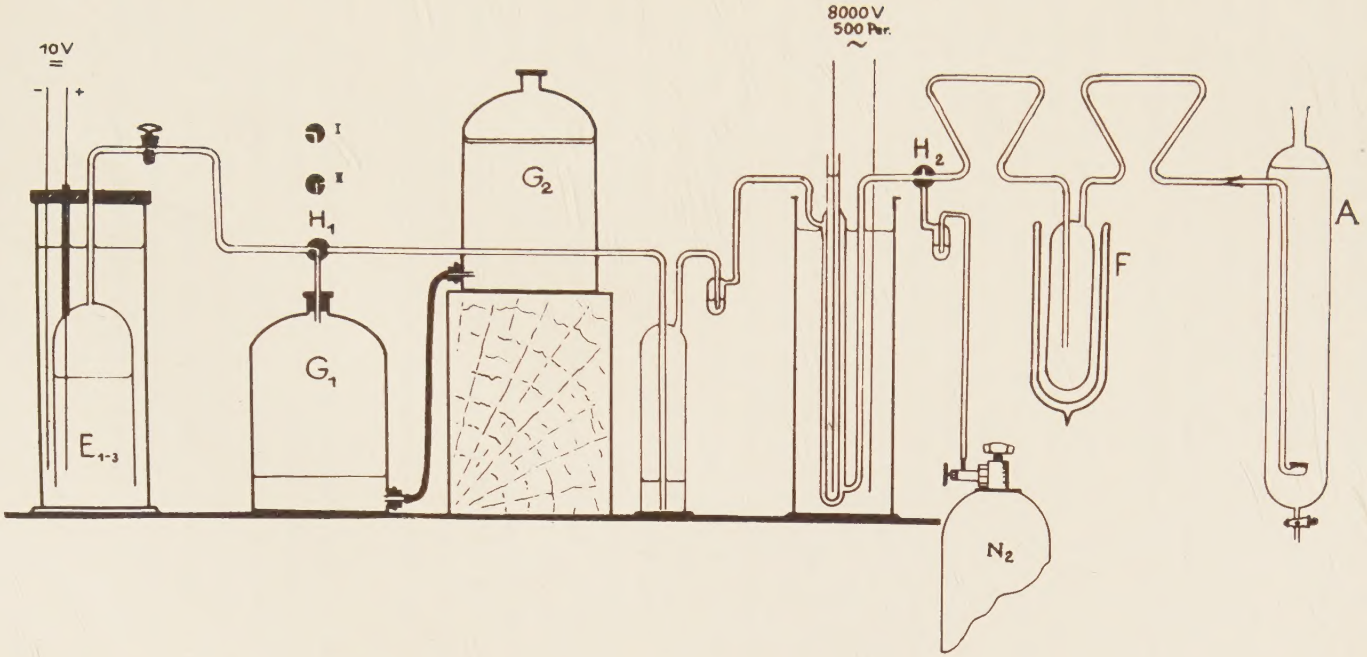
Durch Drehen des Hahnes H_1 in Stellung II wurde ein kontinuierlicher O_2-Strom erhalten, dessen Geschwindigkeit durch entsprechendes Regulieren des Hahnes H_1 eingestellt werden konnte. Wie Messungen mit einem Strömungsmesser ergaben, betrug die durchschnittliche Strömungsgeschwindigkeit etwa 80 - 100 cm^3/min.- Der noch feuchte Sauerstoff wurde mittels konz. Schwefelsäure, die häufig erneuert wurde, getrocknet und trat dann nach Passieren eines ebenfalls mit konz. Schwefelsäure gefüllten Blasenzählers, der zur Kontrolle der Strömungsgeschwindigkeit diente, in den Ozonisator ein. Dieser bestand aus einem Aggregat von drei hintereinandergesetzten Siemensröhren von je 35 cm Länge; die Betriebsspannung betrug etwa 8000 V bei 500 Perioden/Sek. Während der Ozonerzeugung wurde der Ozonisator von außen mit Eiswasser, das je nach Bedarf erneuert wurde, auf möglichst niedriger Temperatur gehalten.

Der ozonisierte Sauerstoff, der nach einschlägigen Literaturangaben[1] etwa 8 - 10 % Ozon enthielt, durchströmte nach Verlassen des Ozonisators als nächstes einen Dreiwege-Hahn H_2[2], über dessen Bedeutung weiter unten Angaben gemacht werden sollen, und trat schließlich durch ein mehrfach gebogenes, federndes Rohr in die Falle F ein, wo durch Kühlung mit flüssigem Sauerstoff das gesamte Ozon und mit ihm ein Teil des Sauerstoffs zu einer tiefblau gefärbten Flüssigkeit kondensiert wurde. Hierbei zeigte sich

---

[1] Eigene Konzentrationsbestimmungen wurden an dem Gase nicht vorgenommen.

[2] Sämtliche Schliffe und Hähne, die mit Ozon in Berührung kommen konnten, waren ungefettet und nur mit dest. Wasser "geschmiert".


10V
=
-
+
E1-3
I
II
H1
G1
G2
8000V
500 Per.
~
H2
F
A
N2

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550817_0125

häufig die bereits von E.H. RIESENFELD und G.-M. SCHWAB (Ber. 55 (1922) 2096) beobachtete Erscheinung einer Entmischung der Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die obere, kornblumenblau gefärbte Schicht eine Lösung von Ozon in flüssigem Sauerstoff, die untere, tief schwarzblau aussehende eine Lösung von Sauerstoff in flüssigem Ozon darstellt.

Wenn eine genügende Menge - etwa 2 - 4 cm^3 - an flüssigem Ozon-Sauerstoff-Gemisch vorlag, wurde das unter der Falle stehende mit einem Sichtstreifen versehene Dewar-Gefäß langsam tiefer gesenkt, bis die Falle nicht mehr in die flüssige Luft eintauchte. Gleichzeitig wurde nach Drehen des Hahnes H_2 in die entsprechende Stellung ein langsamer Strom reinsten Stickstoffs ("Osram-Lampenstickstoff") durch die Falle geleitet. Infolge der Erwärmung begann das flüssige Sauerstoff-Ozon-Gemisch sehr bald zu sieden, wobei zunächst sauerstoffreiche Anteile verdampften und von dem Stickstoffstrom mitgerissen wurden. War nach einiger Zeit die obere, stark sauerstoffhaltige Schicht verschwunden, so wurde das Kühlgefäß etwas tiefer gesenkt und das mit der zu untersuchenden Lösung gefüllte Absorptionsgefäß[1] A mittels eines Schliffes mit der Apparatur verbunden. Die Stärke des durch die Lösung perlenden Gasstroms wurde durch langsames weiteres Senken des Dewar-Gefäßes reguliert.

Wenn auf diese Art und Weise das gesamte flüssige Ozon-Sauerstoff-Gemisch verdampft worden war,

---

[1] Als Absorptionsgefäß diente ein langes, zylindrisches Hartglasgefäß von etwa 1 l Inhalt. Es war mit einem eingeschmolzenen Gaseinleitungsrohr versehen, dessen unteres Ende aufwärtsgebogen und mit einer Glasfritte verschlossen war. Dadurch wurde eine feine Verteilung des Gases und eine raschere Aufnahme desselben durch das Lösungsmittel erzielt.

wurde die nun in der Durchsicht stark blau gefärbte Lösung schnell durch den am unteren Ende des Absorptionsgefäßes befindlichen Hahn in 8 - 10 kleine Hartglasrundkolben von je 60 - 120 cm^3 Inhalt gefüllt. Das Fassungsvermögen eines jeden dieser Kolben war durch Auswägen mit Wasser auf 0,1 cm^3 genau bestimmt worden. Die Kolben wurden mit eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen, die, ähnlich Pyknometerstopfen, eine feine Längsbohrung besaßen, durch die der beim Zerfall des Ozons entstehende Sauerstoff entweichen konnte. Beim Füllen und Verschließen der Kolben wurde besonders darauf geachtet, daß keine Luftblase im Kolbenhals verblieb. Dadurch wurde eine Diffusion von Ozon aus der Lösung in den Gasraum praktisch vollkommen unterbunden.

Die gefüllten Kolben wurden nun alle gleichzeitig in Wasser von höherer als der Versuchstemperatur getaucht und darin so lange belassen, bis die Temperatur der in ihnen befindlichen Ozon-Lösung der Versuchstemperatur möglichst nahe kam. Die dazu erforderliche Zeit und die entsprechende Badtemperatur waren vor der jeweiligen Versuchsserie mehrfach ermittelt worden. Durch dieses Verfahren konnte die in den Kolben befindliche Lösung rascher auf die Versuchstemperatur gebracht werden, als es im Thermostaten der Fall gewesen wäre, ein Umstand, der besonders für die Versuche bei höherer Temperatur, die zum Teil sehr rasch verliefen, von Wichtigkeit war.- Für die Zeit t = 0 galt der Augenblick des Überführens der Kolben in den eigentlichen Thermostaten, die einzelnen Proben - etwa 10 bei jedem Versuch - wurden in allmählich wachsenden, der Reaktionsgeschwindigkeit angepaßten Zeitabständen genommen.

Als Thermostat diente ein etwa 20 l fassender und mit Wasser gefüllter Topf, der durch einen großen Tauchsieder geheizt wurde; ein im Innern des zylindermantelartig konstruierten Heizkörpers ange-

brachter Rührer sorgte für schnelle Durchmischung der Thermostatenflüssigkeit. Die Temperaturregelung erfolgte durch Öffnen und Schließen des Heizstromes mittels eines Relais, das auf bekannte Art und Weise durch einen sich innerhalb des Thermostaten befindenden beweglichen Quecksilberkontakt gesteuert wurde. Die so erreichte Temperaturkonstanz betrug weniger als $\pm$ 0,1° bei einer Temperaturdifferenz zwischen Zimmer-und Thermostatentemperatur von etwa 20 - 40°.

Die Bestimmung des Ozongehaltes der einzelnen Proben erfolgte jodometrisch durch Überführen des Kolbeninhaltes in einen mittels Schliffstopfen verschließbaren Erlenmeyerkolben, in dem sich außer der notwendigen Menge KJ nach dem Vorschlag von V. ROTHMUND und A. BURGSTALLER (Monatsh. 34 (1913) 675) noch 15 cm^3 einer etwa 0,2 m-Na_2CO_3-Lösung befanden. Nach 15 Minuten langem, durch Umschütteln unterbrochenem Stehen wurde mit Schwefelsäure angesäuert und nach weiteren 5 Minuten mit n/10 $Na_2S_2O_3$-Lösung unter Benutzung einer Mikrobürette titriert. Saure Lösungen wurden durch Zugabe zu einer mit entsprechend mehr Na_2CO_3 versetzten KJ-Lösung umgesetzt, da nach den Untersuchungen von A. LADENBURG und R. QUASIG (Ber. 34 (1901) 1184) in sauren Lösungen eine größere als dem Ozon äquivalente Menge Jod aus KJ entbunden und somit eine zu hohe Ozon-Konzentration vorgetäuscht wird.

Zum Zwecke der Auswertung wurde für jeden Versuch die Konzentration gegen die jeweilige Zeit aufgetragen und die resultierende Kurve graphisch interpoliert. Durch Anlegen von Tangenten in verschiedenen Punkten der Kurve wurden die entsprechenden Neigungswinkel ν ermittelt, aus denen sich nach Division durch das Quadrat der dazugehörigen Ozonkonzentration die bimolekulare Konstante k_{bi} ergab.

Aus den so durchgeführten Versuchen ergab sich nun bald, daß die SENNEWALD'schen Geschwindigkeiten erheblich zu hoch sind. Die Reproduzierbarkeit der Versuche war meistens gut (s. dazu beispielsweise die Versuche Nr. 119, 120; 37, 57, 62 auf Seite 20, 21, 22), sie war jedoch wesentlich schwieriger zu erreichen, sobald zu Versuchen mit Zusätzen zum Wasser übergegangen wurde. Diese müssen sehr weitgehend gereinigt sein, um keine die Ozonzersetzung katalytisch beschleunigenden Verunreinigungen in die Lösung mit hinein zu bekommen, eine Tatsache, die von SENNEWALD vermutlich nicht genügend beachtet worden ist. Um jede Verunreinigung auszuschalten, wurden daher nur analysenreine Substanzen "mit Garantieschein" verwendet und die fertigen Lösungen vor den Versuchen so oft mit Ozon behandelt, bis sie bei längerem Stehenlassen bei Zimmertemperatur noch nach mehreren Tagen deutlich nach Ozon rochen.

Die anfänglichen Versuche, die bei tieferen Temperaturen ausgeführt wurden, schienen zunächst mehr für einen kettenmäßigen Ablauf zu sprechen: Abnorme Temperaturkoeffizienten mit Annäherung der Versuchstemperatur an den Eispunkt und völlige Reaktionslosigkeit, sobald die Lösung eingefroren wird (s. Versuch Nr. 106, S. 19). Es wird dies deshalb erwähnt, um darauf hinzuweisen, daß es das ursprüngliche Ziel der Arbeit nicht war, den fremdgassensibilisierten Zerfall zu suchen. Endgültig hat sich dann allerdings ergeben, daß dies doch der Mechanismus der Zersetzung in Lösung sein muß, jedoch in etwas anderer Art, als er sich aus den Versuchen von A. GLISSMANN und H.-J. SCHUMACHER (l.c.) voraussehen ließ.

Zunächst soll ein Versuch von GLISSMANN und SCHUMACHER mit Helium als Zusatzgas einem Versuch mit 8 m-Mol en Ozon im Liter in reinem Wasser bei 40°C gegenübergestellt werden:

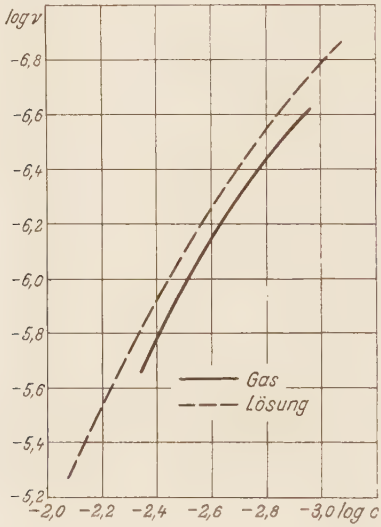
GLISSMANN und SCHUMACHER, Versuch 73 bei 90°C
Gesamtdruck 671,3 mm Q.-S.
Heliumdruck 549,0 mm Q.-S.

Zeit min.	v $\Delta O_3/\Delta t$	c $[O_3/l]$	log v	log c	k_{bi}
0	2,20	4,5	-5,657	-2,347	0,0112
10	1,362	3,46	,866	,461	,0114
15	1,143	3,09	,942	,510	,0120
20	0,923	2,78	-6,035	,556	,0120
25	,744	2,51	,128	,600	,0118
30	,633	2,31	,198	,637	,0119
35	,555	2,14	,256	,670	,0121
40	,480	1,98	,319	,703	,0122
45	,432	1,84	,365	,735	,0130
50	,392	1,71	,406	,767	,0137
60	,334	1,50	,476	,824	,0149
80	,246	1,17	,609	,932	,0180

Versuch 68 Wasser bei 40°C $[O_3] = 0,008$

Zeit min.	v $\Delta O_3/\Delta t$	c $[O_3/l]$	log v	log c	k_{bi}
0	5,325	8	-5,273	-2,097	0,0833
10	2,73	5,74	,564	,241	,0828
20	1,66	4,50	,780	,347	,0820
30	1,12	3,655	,951	,437	,0819
40	0,84	3,06	-6,076	,515	,0900
50	,638	$2,60_5$	,195	,584	,0940
60	,515	2,76	,288	,646	,1014
80	,390	1,745	,410	,758	,1276
100	,263	$1,35_5$	,580	,868	,1430
120	,189	1,09	,724	,962	,158
140	,146	$0,89_5$	,835	-3,048	,182

Die anfänglich bestehende zweite Ordnung fällt also ab; noch etwas klarer ersieht man dies aus der Abtragung von log ν gegen log c:



Außer dieser Abhängigkeit zeigen die Geschwindigkeitskonstanten noch einen Gang mit der Ausgangskonzentration an Ozon. Sowohl beim Gaszerfall mit Zusatzgasen wie in wässeriger Lösung ist k_{bi} um so größer, je kleiner die Ausgangskonzentration ist. Im Falle der wässerigen Lösung ist diese Erscheinung ausgeprägter als beim Zerfall in Gasphase, es gilt ungefähr

$$k_{bi} \cdot [O_3] \text{ to } \propto \text{konst.}$$

Wie man aus den Daten des angeführten Versuches ersieht, ist der Konstantenabfall im Laufe eines Versuches längst nicht so groß, wie dieser Beziehung entsprechen würde: Am Ende, d.h. nachdem der Ozongehalt auf den 5,5 ten Teil gesunken ist, ist k_{bi} kaum

erst verdoppelt. D e r O z o n z e r f a l l h e m m t s i c h a l s o s e l b s t . Eine direkte Proportionalität der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Ausgangskonzentration eines Reaktionsteilnehmers ist auch bei anderen Reaktionen der zweiten Ordnung schon beobachtet worden, so z.B. beim Chlorknallgas. Hier hat sich dafür folgende Erklärung finden lassen: Mit dem Chlor wird konstant eine Verunreinigung hineingebracht (Sauerstoff), die ihrer Konzentration entsprechend (und diese ist wieder $\approx [Cl_2]$) die Reaktion hemmt. Ähnliche Erwägungen wird man auch hier anzustellen haben: Mit dem Ozon wird eine bestimmte Menge Sauerstoff mit hineingebracht (das verwandte Ozon war etwa 80 ÷ 90 %ig) und es wird im Lauf der Reaktion noch eine der angewandten Ozonmenge proportionale Sauerstoffmenge dazu gebildet. Sauerstoff bildet mit Sauerstoffatomen ($O_2 + O + M \longrightarrow O_3 + M$ ist gut bekannt) oder vielleicht auch mit sonstigen angeregten Produkten Ozon zurück und bewirkt damit eine Hemmung $\approx [O_3]_{to}$.- Gleiche Verhältnisse hat man im Gasraum bei der Zersetzung von reinem, von Sauerstoff freiem Ozon.

Legen diese Betrachtungen schon den Gedanken nahe, daß der Zerfall in Gasphase und in Lösung nach gleichem Mechanismus abläuft, so bestärkt das Ergebnis der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten diese

Versuch Nr.	Temperatur	c_o (m-Mol/l)	k_{bi}
115	20°	2,15	0,0222
119	30°	2,50	0,067
59	40°	2,90	0,183
121	50°	2,60	0,64
92	60°	1,50	1,9

Ansicht noch weiter:Er ist für die Zersetzung in Wasser zwischen 30 und 60°C ziemlich genau 3 pro 10°, d.h. die Aktivierungsenergie beträgt etwas über 22 000 cal und liegt damit sehr nahe bei dem für den bimolekularen Zerfall (nach Gleichung (1)) ermittelten Wert von 24 000 cal. Würde das Lösungsmittel irgendwie chemisch einwirken, so wäre der gleiche Wert der Aktivierungsenergie wohl ein großer Zufall.

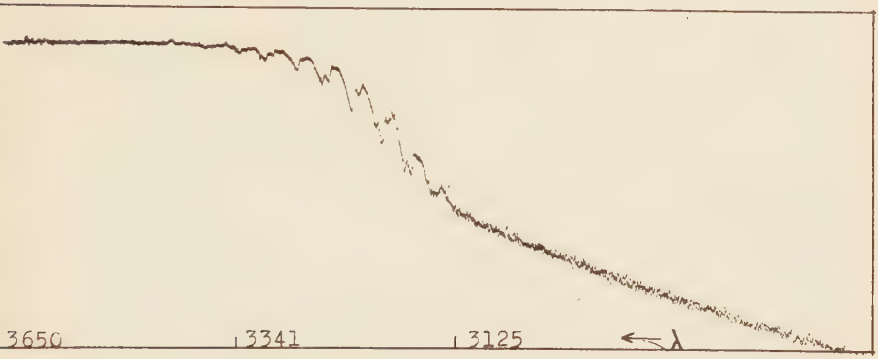
Hier sei eine kurze Bemerkung über die Möglichkeit gegenseitiger chemischer Einwirkungen zwischen Ozon und Lösungsmittel eingeflochten. Man hat eine ganze Reihe von Verbindungen vermutet. So kommen beispielsweise R. LUTHER und H. INGLIS (Z. phys. Ch. 43 (1903) 203) bei Messungen der E.M.K. der Ozon-Wasserstoff-Kette zu der Ansicht, daß das gelöste Ozon mit dem Wasser unter Bildung einer schwachen Säure H_2O_5 oder H_2O_7 reagiert. Es existieren jedoch hierfür keine weiteren experimentellen Hinweise. Die von verschiedenen Autoren wie z.B. L. GRÄFENBERG (Z. anorg. Ch. 36 (1903) 355); W. MANCHOT (Ber. 41 (1908) 471), an der wässerigen Lösung durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen haben keine Erhöhung gegeben, wofern reines und nicht durch Stickoxyde verunreinigtes Ozon verwendet wurde. Messungen des p_H-Wertes, die im Verlauf der vorliegenden Arbeit mit einer Glaselektrode an ozonisierten m/100-K_2SO_4-Lösungen ausgeführt wurden, haben nur eine unwesentliche Erniedrigung ergeben:

m/100-K_2SO_4-Lösung[1)]	p_H
rein	5,9
4,7 m Mol O_3/l enthaltend	5,6

[1)] Reines Wasser wurde deshalb nicht genommen, weil p_H-Messungen an diesem nur schwierig durchführbar sind.

Irgend eine Säure von nennenswerter Stärke oder Konzentration dürfte sich also nicht gebildet haben.

Messungen des Absorptionsspektrums der wässerigen Lösung, die im roten und violetten, bzw. ultra-



Absorptionsspektrum des Gases.

Absorptionsspektrum der wässerigen Lösung.

violetten Spektralgebiet durchgeführt wurden, zeigten die Absorption des Gases, jedoch war jegliche Bandenstruktur völlig verwischt.

Daß Ozon in schwefelsaurer Lösung nicht etwa unter Bildung von $H_2S_2O_8$ oder H_2SO_5 reagiert, haben V. ROTHMUND und A. BURGSTALLER (Monatsh. 34 (1913) 676) gezeigt.

Beruht die Zersetzung in Wasser auf einem fremdgassensibilisierten Zerfall, so würde sich ergeben, daß sie dem "Druck" des "Fremdgases" etwa proportional wäre; dieser - aus der Konzentration errechnet - entspricht beim Wasser etwa 1 000 Atm.; die Zerfallsgeschwindigkeit ist in Wasser etwa 1 000 mal so groß wie in der Gasphase. Natürlich besteht keine Notwendigkeit einer derartigen Proportionalität, weil man den Umfang von Aktivierungs- und Desaktivierungsvorgängen von vornherein nicht abschätzen kann. Es scheinen aber die Verhältnisse hier einigermaßen einfach zu liegen:

H.-J. SCHUMACHER (Chemische Gasreaktionen, Dresden-Leipzig 1938, S. 438) vermutet, daß die Einwirkung des Fremdgases sich auf die Reaktion (2) und deren Folgereaktionen erstreckt, wobei (2) zum Teil durch

$$O_3 + M = O_2 + O + M$$

ersetzt wird. Damit würde der Ozonzerfall in höherem Maße erster Ordnung in bezug auf Ozon werden. Auf den Fall der wässerigen Lösung trifft das in erheblichem Umfang n i c h t zu. Trotz des hohen "Fremdgasdruckes" bleibt die zweite Ordnung erhalten, ihr Absinken mit der Zeit ist aus andern Gründen verständlich. Somit muß die Wirksamkeit des Fremdgases auf die Reaktion (1) gerichtet sein:

$$O_3 + O_3 = 3\ O_2^*$$

erfolgt mit 1 000 mal größerer Stoßausbeute.

Das in das Lösungsmittel eingebettete Ozonmolekül befindet sich, in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Absorptionsspektren, in dauerndem Stoßzustand; es wird in der Zeiteinheit sehr viel häufiger in einen bestimmten energetischen Zustand versetzt, als wenn kein Fremdgas zugegen wäre. Diese Stöße reichen des öfteren für die Reaktion zwischen zwei Ozonmolekülen aus, aber - jedenfalls nicht in merklichem Maße - für Reaktionen mit dem Lösungsmittel. Die erhöhte Stoßfrequenz findet sich natürlich in der Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten ausgedrückt:

$$\log k = 14{,}6 - 22\,200/4{,}57\,T$$

Bereits für den Gaszerfall wird eine Verteilung der Aktivierungsenergie auf mehrere Freiheitsgrade erforderlich. In Lösung dürfte das noch in erhöhtem Maße der Fall sein, wenn man annimmt, daß zwischen Ozon und dem Lösungsmittel eine engere Kuppelung besteht. Für den beobachteten Effekt wird jedoch im wesentlichen nur die erhöhte Stoßaktivierung verantwortlich sein.- Bemerkenswerterweise wird unterhalb von 30°C der Temperaturkoeffizient der Zersetzung größer; der Zerfall wird also langsamer als erwartet (s. Versuch Nr. 115, S. 19), außerdem nimmt die Ordnung stark zu ($\sim$ 6); es ist naheliegend, hierfür die Änderung des Molekularzustandes des Wassers heranzuziehen, jedoch muß sich auch am Mechanismus einiges ändern.

Aus dem Umsatz zweier Ozonmoleküle entstehen angeregte Sauerstoffmoleküle O_2. Vom Gaszerfall her weiß man, daß diese nur bei hohen Temperaturen zu Sekundäraktivierungen beitragen können. Obwohl es nicht direkt bekannt ist, so erscheint es doch sehr wahrscheinlich, daß bei der in Lösung ablaufenden Reaktion restlose Desaktivierung erfolgt. Sauerstoff ist somit das einzige und, wie es den Anschein hat,

auch unmittelbare Reaktionsprodukt. Andere Produkte konnten nicht gefunden werden, insbesondere nicht Wasserstoffperoxyd (Nachweis mittels Titanschwefelsäure).

Es wurden weiterhin noch Zersetzungen in Gegenwart anderer Lösungsgenossen durchgeführt; in etwas größerem Umfange mit schwefelsauren Lösungen (s. Versuche Nr. 41, 69, 72, 74, 81, 82, 93, 94, 103, 105, 107, 113, 116; S. 23 - 26), mehr orientierend mit Salpeter-, Essig-und Borsäure (s. Versuche Nr. 79, S. 26; Nr. 78, S. 28), Kaliumsulfat (s. Versuche Nr. 40, 84, 96, 110;S. 27), Magnesiumsulfat (s. Versuch Nr. 111, S. 28) und Kaliumnitrat (s. Versuch Nr. 112, S. 27). Der Kreis von Verbindungen, die gegen Ozon inert sind, ist nicht allzu weit. Von den Ergebnissen dieser Versuche sei nur erwähnt, daß sich der Charakter der Zersetzung und auch der Temperaturkoeffizient nicht ändern. Die Verlangsamung der Zersetzung durch saure Reaktion der Lösung ist bekannt[1], die Effekte sind im übrigen nicht allzu groß:

Nr.	Lösungsmittel	Temperatur	c_o	k_{bi}
69	n/10 H_2SO_4	40°C	6,1	0,019
75	n/1000 H_2SO_4	40°C	7,5	0,68
66	H_2O	40°C	5,3	0,164
68	H_2O	40°C	8,0	0,092

[1] Vgl. hierzu z.B. die Arbeiten von V. ROTHMUND, A. BURGSTALLER (Monatsh. 34 (1913) 665); K. SENNEWALD (Z. phys. Ch. 164 (1933) 305).

n/100-Phosphorsäure (s. Versuch Nr. 80, S. 28), m/10-Borsäure (s. Versuch Nr. 78, S. 28) sind anscheinend ohne Einfluß; in n/10-Kaliumsulfatlösung verläuft die Reaktion etwa 3 mal so schnell wie in reinem Wasser (s. Versuche Nr. 40, 96, 110, S. 27). Da man über die Stoßhäufigkeiten in Lösungen, die Elektrolyte enthalten, noch sehr wenig unterrichtet ist, so kann eine Diskussion dieser Versuche unter diesem Gesichtspunkt noch nicht erfolgen.

Die Betrachtung sei deshalb mit der Bemerkung abgeschlossen, daß in der Zersetzung des Ozons in reinem Wasser, soweit aus der Literatur ersichtlich, der erste Fall aufgefunden worden ist, daß sich eine in Lösung ablaufende Reaktion als fremdgassensibilisierter Vorgang beschreiben läßt.

Versuchsdaten.

a) Versuche in reinem Wasser.

Versuch Nr. 106 4.3. – 13.4.39.

Eis, Temperatur $-1,0^{o}$ bis $-1,8^{o}$.

Zeit Tage	0	2	5	10	17	26	33	40
c m mol/l	2,3	2,8	2,9	2,9	2,85	2,75	2,75	2,5

Zeit min.	c m mole/l	k_{bi}	Zeit min.	c m mole/l	k_{bi}
Nr.115	$20^{o}C$	24.3.39.	Nr. 98	$20^{o}C$	14.2.39.
0	2,15	–	0	4,25	–
25	1,94	0,0650	25	3,62	0,0168
50	1,78	,0270	50	3,33	,0145
75	1,68	,0235	75	3,10	,0149
100	1,58	,0186	100	2,90	,0143
125	1,52	,0180	125	2,73	,0136
150	1,46	,0173	150	2,69	,0126
175	1,41	,0170	175	2,46	,0135
200	1,36	,0165	200	2,35	,0139
225	1,31	,0160			
250	1,27	,0161			
350	1,14	,0162			
400	1,08	,0157			

Anmerkung: Sämtliche Konzentrationsangaben sind den bereits nach Seite 8 interpolierten Kurven entnommen

Zeit min.	c m Mole/l	k_{bi}	Zeit min.	c m Mole/l	k_{bi}
Nr.118	30°C	26.4.39.	Nr.119	30°C	11.5.39.
0	2,85	-	0	2,90	-
10	2,30	0,085	10	2,30	0,099
20	2,06	,075	20	2,08	,066
40	1,72	,087	30	1,93	,068
60	1,45	,090	40	1,82	,051
70	1,34	,096	50	1,73	,045
80	1,25	,095	60	1,66	,044
90	1,16	,091	80	1,53	,042
100	1,10	,090	100	1,42	,043
110	1,03	,091	140	1,23	,046
120	0,98	,094	180	1,09	,057
130	0,93	,096	240	0,91	,063
140	0,88	,089	300	0,76	,083
Nr.120	30°C	12.5.39.	Nr.117	30°C	28.3.39.
0	2,92	-	0	2,48	-
10	2,36	0,0865	10	2,27	0,041
20	2,13	,069	20	2,16	,032
30	1,97	,078	30	2,08	,030
40	1,84	,059	40	2,00	,028
50	1,72	,058	50	1,94	,029
60	1,62	,060	60	1,87	,029
70	1,54	,061	70	1,82	,028
80	1,46	,060	80	1,76	,028
100	1,32	,061	100	1,66	,030
140	1,10	,062	120	1,56	,032

Zeit min.	c m Mol/l	k_{bi}
Nr. 35	40°C	20.5.38.
0	0,36	–
10	,304	0,85
20	,265	,735
30	,236	,735
40	,215	,700
50	,197	,730
60	,176	,775
70	,169	,750
80	,156	,800
90	,145	,810
100	,136	,850
120	,120	,821
150	,100	1,00
Nr. 38	40°C	24.5.38
0	0,620	–
10	,500	0,54
20	,434	,50
30	,385	,47
40	,349	,43
50	,320	,43
60	,295	,44
70	,274	,45
80	,254	,47
90	,237	,49
120	,195	,51

Zeit min.	c m Mol/l	k_{bi}
Nr. 37	40°C	23.5.38.
0	1,45	–
10	1,16	0,314
15	1,04	,320
20	0,95	,316
25	,87	,332
30	,80	,314
35	,75	,309
40	,70	,306
45	,66	,300
50	,62	,294
55	,59	,290
60	,56	,290
70	,51	,298
80	,47	,306
100	,40	,333
Nr. 57	40°C	6.7.38.
0	4,12	–
5	3,38	0,282
10	2,67	,256
15	2,19	,260
20	1,86	,271
25	1,61	,284
30	1,41	,315
35	1,25	,330
40	1,10	,355

Zeit min.	c m Mol/l	k_{bi}
Nr. 59	40°C	14.7.38
0	4.12	-
10	1,94	0,187
15	1,75	,176
20	1,59	,179
25	1,48	,168
30	1,38	,171
35	1,28	,173
40	1,20	,172
45	1,12	,178
50	1,06	,189
60	0,95	,193
70	0,85	,194
80	0,78	,195
100	0,65	,202
Nr. 62	40°C	9.9.38
0	4,15	-
10	2,97	0,25
20	2,07	,25
30	1,57	,28
40	1,21	,35
50	0,95	,42

Zeit min.	c m Mol/l	k_{bi}
Nr.121	50°C	14.5.39.
0	2,45	-
5	1,61	0,59
10	1,26	,52
15	1,06	,49
20	0,93	,55
25	0,81	,51
30	0,73	,50
35	0,64	,59
40	0,58	,64
45	0,52	,70
Nr.122/23	50°C	19.5.39
0	2,20	-
5	1,56	0,582
10	1,22	,612
15	1,00	,612
20	0,83	,680
25	,71	,710
30	,61	,765
35	,53	,792
40	,47	,860
45	,42	,880
50	,38	,918
60	,31	1,020
75	,25	0,800

Zeit min.	c m Mol/l	k_{bi}	Zeit min.	c m Mol/l	k_{bi}
Nr. 91 60°C 24.1.39.			Nr.88/90 60°C 18/20.1.39.		
0	0,228	–	0	3,0	–
5	,175	4,59	5	1,40	1,90
10	,143	4,05	7,5	1,00	1,80
15	,123	3,58	10	0,78	2,05
20	,108	3,56	12,5	,62	2,28
25	,097	3,52	15	,50	2,64
30	,087	3,76	17,5	,40	3,18
35	,080	3,86	20	,34	3,54
40	,073	4,17	25	,28	5,14
50	,061	4,56			

b) Versuche mit Zusätzen zum Wasser.

Nr.103 n/100-H_2SO_4 20° 23.2.39			Nr.105 n/100-H_2SO_4 20° 2.3.39.		
0	1,29	–	0	2,30	–
25	1,16	0,041	25	2,12	0,0198
50	1,09	,034	50	2,00	,0170
75	1,04	,031	75	1,91	,0157
100	0,99	,027	100	,83	,0155
125	,96	,025	125	,75	,0150
150	,92	,024	150	,68	,0149
175	,89	,024	175	,62	,0149
200	,86	,024	200	,07	,0154
250	,83	,026	225	,51	,0155
350	,72	,027	250	,46	,0146
			300	,38	,0144

Zeit min.	c m Mole/l	k_{bi}
Nr.107 n/1000-H_2SO_4 20° 7.3.39,		
0	2,945	-
10	2,30	0,142
20	1,94	,127
30	1,69	,122
40	1,50	,112
50	1,37	,109
60	1,26	,106
70	1,16	,105
80	1,08	,106
90	1,01	,102
100	0,96	,105
110	0,89	,109
120	0,84	,116
130	0,80	,118
160	0,67	,135
240	0,46	,168
Nr.113 n/10000-H_2SO_4 20° 18.3.39.		
0	2,675	-
5	2,125	0,265
10	1,81	,258
15	1,58	,266
20	1,39	,282
25	1,24	,307
30	1,10	,342
35	0,98	,368
40	0,90	0,370
45	,81	,368
50	,74	,354
55	,69	,358
60	,64	,350
70	,57	,326
90	,45	,405
120	,34	,435
Nr.116 n/100000-H_2SO_4 20° 25.3.39.		
0	3,70	-
10	3,58	0,0315
20	3,36	,0280
30	3,19	,0270
40	3,05	,0235
80	2,70	,0150
Nr.42 n/10-H_2SO_4 40° 31.5.38.		
0	0,630	-
10	,540	0,25
20	,510	,145
30	,489	,119
40	,473	,106
50	,460	,090
60	,450	,086
90	,419	,093
180	,336	,126

Zeit min.	c m Mol/l	k_{bi}	Zeit min.	c m Mol/l	k_{bi}
Nr.69 n/10-H_2SO_4 40° 18.10.38.			Nr.74 n/100-H_2SO_4 40° 14.11.38.		
0	6,10	-	0	3,58	-
10	5,63	0,0236	10	2,78	0,11
20	5,26	,0193	20	2,38	,095
30	4,95	,0196	30	2,09	,099
40	4,69	,0190	40	1,86	,105
50	4,45	,0185	50	1,66	,107
60	4,25	,0185	60	1,50	,113
70	4,05	,0187	70	1,36	,129
80	3,88	,0192	80	1,23	,142
90	3,71	,0185	90	1,10	,152
100	3,56	,0188	100	1,00	,163
120	3,30	,0192	120	0,83	,193
150	2,96	,0186	150	0,64	,230
Nr.72 n/100-H_2SO_4 40° 4.11.38			Nr.81 n/10000-H_2SO_4 40° 29.11.38.		
0	3,16	-	0	2,68	-
10	2,25	0,186	5	1,19	3,08
20	1,86	,138	10	0,75	1,86
30	1,61	,137	12,5	,61	2,16
40	1,42	,142	15	,50	2,48
50	1,29	,144	17,5	,41	2,92
60	1,14	,158	20	,35	3,23
70	1,03	,164	22,5	,30	3,30
80	0,93	,167	25	,26	3,02
100	0,78	,180	30	,22	2,66

Zeit min.	c m Mol/l	k_{bi}
Nr.82 n/100000-H_2SO_4 40° 7.12.38.		
0	3,78	-
5	2,93	0,256
10	2,38	,260
15	1,99	,278
20	1,69	,303
25	1,45	,320
30	1,26	,346
35	1,13	,360
40	1,00	,372
45	0,91	,405
50	0,83	,426
55	0,75	
Nr.93 n/10-H_2SO_4 60° 27.1.39.		
0	6,55	-
5	5,30	0,167
10	4,42	,122
15	3,82	,120
20	3,35	,128
25	2,98	,126
30	2,67	,131
35	2,43	,124
40	2,22	,124
45	2,06	,127
55	1,90	,128
55	1,78	,130
60	1,66	,132

Zeit min.	c m Mol/l	k_{bi}
Nr.94 n/10-H_2SO_4 60° 3.2.39.		
0	2,70	-
15	1,43	0,31
20	1,25	,32
30	1,00	,35
40	0,81	,45
50	0,61	,50
60	0,55	,57
Nr.95 n/100-H_2SO_4 60° 9.2.39.		
0	2,37	-
5	1,27	1,4
10	0,79	1,4
15	$0,57_5$	1,32
20	$0,42_5$	1,83
Nr.79 n/10-CH_3COOH 40° 24.11.38.		
0	5,15	-
10	4,59	0,076
20	3,85	,063
30	3,35	,063
40	2,98	,061
50	2,67	,066
60	2,40	,071
70	2,17	,079
80	1,95	,086

Zeit min.	c m Mole/l	k_{bi}
Nr.40 m/10-K_2SO_4 40° 27.5.38.		
0	0,35$_0$	–
10	,19$_0$	0,366
20	,134	,370
30	,101	,419
40	,083	,387
50	,069	,403
60	,060	,317
70	,054	,324
80	,049	,311
90	,044	,354
Nr.84 m/100-K_2SO_4 40° 10.12.38.		
0	2,5	–
25	1,030	0,680
30	0,830	,685
35	,713	,703
40	,610	,824
45	,525	,960
Nr.110 m/10-K_2SO_4 20° 14.3.39.		
0	2,85	–
10	2,50	0,069
20	2,28	,060
30	2,10	,061
40	1,95	,061
50	1,82	0,062
60	,70	,064
70	,60	,062
80	,51	,061
90	,43	,058
100	,37	,057
110	,30	,057
120	,25	,055
150	,12	,051
180	,02	,049
Nr.96 m/10-K_2SO_4 60° 10.2.39.		
0	0,5	–
5	,22	0,138
7,5	,15	,138
10	,10	,23$_0$
Nr.112 m/10-KNO_3 20° 16.3.39.		
0	2,92	–
10	,75	0,0295
20	,63	,0267
30	,53	,0246
40	,44	,0238
50	,36	,0232
60	,30	,0216
70	,23	,0208

Zeit min.	c m Mol/l	k_{bi}
Nr.111 m/10-$MgSO_4$ 20° 14.3.39.		
0	0,95	–
10	,87	0,155
20	,81	,134
30	,76	,121
40	,72	,112
50	,68	,110
60	,66	,105
70	,63	,104
80	,61	,098
Nr.78 m/10-H_3BO_3 40° 26.11.38.		
0	3,2	–
5	2,35	0,364
10	1,87	0,318
15	,60	,304
20	,40	,272
25	,26	,254
30	,15	,252
35	,06	,243
Nr.80 n/100-H_3PO_4 40° 25.11.38.		
0	5,9	–
10	4,16	0,106
20	3,31	,103
30	2,73	,111
40	2,31	,112
50	1,00	,115
60	0,87	,118
70	0,78	,123

Die vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1937/1938 auf Anregung des Herrn Dozenten Dr. SCHRÖER begonnen und im Sommersemester 1939 beendet. Es sei mir erlaubt, an dieser Stelle Herrn Dr. SCHRÖER, der mir stets mit seinem Rat zur Seite stand, meinen herzlichsten Dank für seine Hilfsbereitschaft auszusprechen. Ebenso danke ich dem Direktor des Physikalisch-Chemischen Institutes, Herrn Professor Dr. P. GÜNTHER, für die Bereitstellung der Institutsmittel.

Lebenslauf

Am 23. Juni 1914 wurde ich, Heinz Prinzler, als Sohn des Buchhalters Walter Prinzler und seiner Ehefrau Martha, geb. Meinhardt, zu Senftenberg N/L geboren.

Nach vierjährigem Besuch der ev. Volksschule zu Senftenberg trat ich Ostern 1924 in das Realgymnasium meiner Heimatstadt ein; Ostern 1933 legte ich an der gleichen Anstalt die Reifeprüfung ab. Anschließend ließ ich mich an der Universität Berlin immatrikulieren mit dem Ziel, Chemie zu studieren. Am 3. April 1936 bestand ich das 1. Verbandsexamen, am 2. Juni 1936 den physikalisch-chemischen, am 25. November 1937 den organisch-chemischen Teil des 2. Verbandsexamens. Im Dezember 1937 begann ich dann auf den Rat und unter der Leitung des Herrn Dozenten Dr. Schröer im Physikalisch-Chemischen Institut die vorliegende Arbeit, die ich im Sommersemester 1939 zu Ende führen konnte.

Während meines Studiums war ich in den Semesterferien mehrmals als Werkstudent im Laboratorium der „Jlse-Bergbau AG.," Grube Jlse N/L tätig. Am 1. Januar 1938 übernahm ich bei der Redaktion von „Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie" eine Stellung als wissenschaftlich-technischer Mitarbeiter, die ich bis zum 31. März 1939 innehatte. In der Zeit vom 1. April 1939 bis 31. Juli 1939 beauftragte mich Herr Dr. Schröer mit einer Hilfsassistentur in dem von ihm geleiteten anorganisch-chemischen Praktikum; seit dem 1. September 1939 bin ich wieder bei der Redaktion des „Gmelin-Handbuches" tätig.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten: Bodenstein, Diels, Feigl, Günther, Krebs, Leuchs, Nernst, Ohle, Orthmann, Riesenfeld, Schlenk, Schröer, Schürhoff, Wehnelt.

Herstellung: V D I - V e r l a g GmbH, Berlin NW 7